

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05246706 A**

(43) Date of publication of application: **24.09.93**

(51) Int. Cl.

C01B 33/037
// H01L 31/04

(21) Application number: **04046556**

(22) Date of filing: **04.03.92**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

(72) Inventor: **SAKAGUCHI YASUHIKO**
ARAYA MATAO
YUSHIMO KENKICHI
BABA HIROYUKI

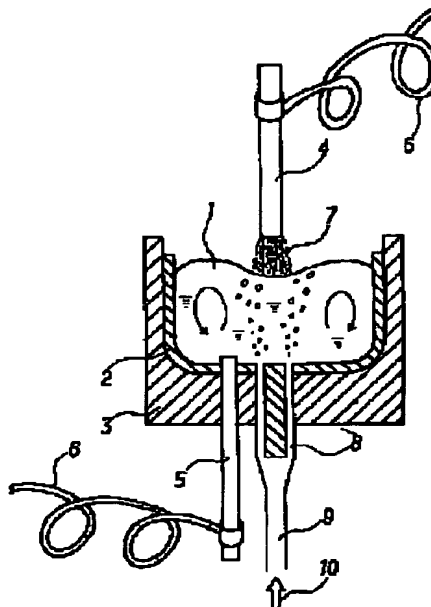
(54) METHOD FOR PURIFYING SILICON AND DEVICE THEREFOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To decrease boron content by blowing an inert gas while emitting arc between a fused silicon kept in a vessel made of mainly silica and an upper electrode.

CONSTITUTION: The fused silicon 1 is kept in the vessel 2 surrounded with a thermal insulation lining 3 and made of silica or mainly silica and a counter electrode 5 is inserted into the fused silicon 1. An arc electrode 4 provided above the fused silicon 1 is an anode and the counter electrode 5 is a cathode and the inert gas, if necessary in which steam, CO₂ and/or O₂ is added, is blown through a gas blowing tuyere 8 provided on the bottom of the vessel 2 while emitting arc 7 between the electrode 4 and the surface of the fused silicon 1.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-246706

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 33/037

7038-4G

// H 0 1 L 31/04

7376-4M

H 0 1 L 31/ 04

X

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-46556

(22)出願日

平成4年(1992)3月4日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 阪口 泰彦

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 荒谷 復夫

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 湯下 憲吉

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

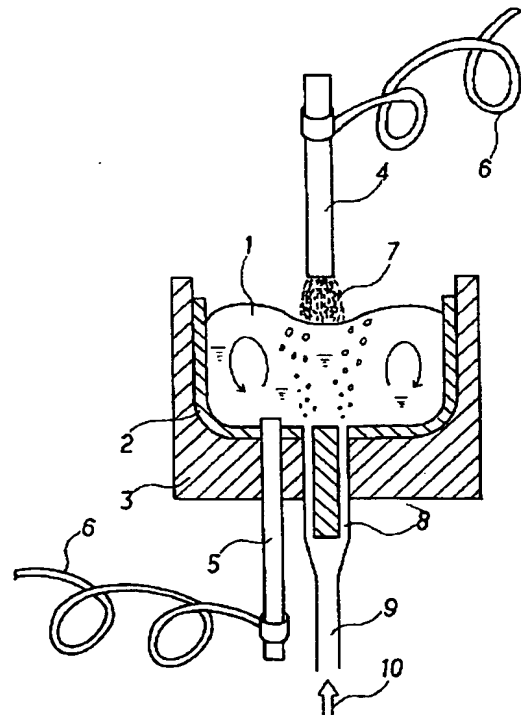
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンの精製方法及びその装置

(57)【要約】

【目的】 ボロン含有量の低い高純度の太陽電池用のシリコンを短時間に、安価に、大量に製造することのできるシリコンの精製方法及びその装置の提案。

【構成】 シリカを主成分とする容器内に熔融シリコンを保持し、該熔融シリコンと上部に設けた電極間にアークをとばすとともに、該容器の底部より、不活性ガス、望ましくは酸化性ガスを添加して吹込む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカあるいはシリカを主成分とする容器内に熔融シリコンを保持し、該熔融シリコンを一方の極とし、上部のアーク電極をもう一方の極として該電極間でアークをとばすとともに、該容器の底部及び／又は周辺部より不活性ガスを吹き込むことを特徴とするシリコンの精製方法。

【請求項2】容器の底部及び／又は周辺部より吹き込む不活性ガスに水蒸気、二酸化炭素及び／又は酸素を添加することを特徴とする請求項1記載のシリコンの精製方法。

【請求項3】熔融シリコンを保持するためのシリカあるいはシリカを主成分とする容器と該容器の一部に該熔融シリコンと接触する電極と該熔融シリコンの溶湯面との間でアークをとばすアーク電極と該容器の底部にガス吹き込み羽口とを備えたことを特徴とするシリコンの精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主に太陽電池に用いるボロン含有量の低い高純度シリコンの製造方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】太陽電池に使用するシリコン中のボロン、燐、炭素、鉄、アルミニウム、チタンなどの不純物は、所要の半導体特性を確保するためには1ppmw以下にする必要がある。そのため、現在、太陽電池用シリコンとしては半導体用のシリコンが用いられてきたが、これは高価なために、太陽電池を広く利用するための一つの障害となっている。

【0003】そのため、安価に太陽電池用シリコンを製造する方法として、冶金用シリコンを原料として、これを精製する方法がいろいろと提案されている。しかし、シリコン中のボロンを除去することは難しくその方法は限られている。例えば、特開昭63-218506号公報ではプラズマを用いて精製する方法が、また、本発明者らが既に出願している特願平2-322320号には、反応容器底部から酸化性ガスを含む混合ガスを吹き込んで原料シリコンを精製する方法が提案されている。

【0004】特開昭63-218506号公報に開示された方法は、シリカの容器に保持された熔融シリコンに高温のプラズマを照射することによって、容器からシリコン中に供給される酸素とボロンとを反応させ、ボロンを酸化物として除去する方法である。さらに、この方法においてはプラズマガス中に酸素を添加してシリコン浴中の酸素ポテンシャルを高め、ボロンの除去を有利に進めることができる。しかし、ボロンの除去反応は、プラズマフレームが浴面にあたっている高温領域だけで進行し、添加できる酸素量もガス中の0.05体積(%)が限界であり、工業化した場合にはプラズマ装置を多数取り付ける必要

がある。また、プラズマ装置は電力エネルギー効率が低く、このため、電力の多量消費は避けられず精製コストが高くなるという問題があった。

【0005】一方、特願平2-322320号に示した方法は、底部にガス吹き込みを有するシリカの容器に熔融シリコンを保持し、羽口からアルゴンなどの不活性ガスを吹き込むことにより、シリコン浴を攪拌し、ボロンと容器の酸素とを反応させボロンを速やかに除去するものである。さらに、この方法においても、不活性ガスに水蒸気、二酸化炭素、酸素などの酸化性ガスを添加して酸素ポテンシャルを高め、ボロンの除去を有利に進めることができる。しかし、容器底部からガスを吹き込むだけの場合は、浴の攪拌はプラズマ照射よりよいが、容器の耐久性の点から浴全体の温度をプラズマ照射時の浴表面のように2000℃以上にすることができず、1600～1700℃でボロン除去反応をさせるためにボロンの除去に時間がかかるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、ボロン含有量の低い高純度のシリコンを短時間に、安価に、大量に製造することのできるシリコンの精製方法及びその装置を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリカあるいはシリカを主成分とする容器内に熔融シリコンを保持し、該熔融シリコンを一方の極とし、上部のアーク電極をもう一方の極として、アークをとばすとともに、該容器の底部及び／又は周辺部より不活性ガス、又は不活性ガスに水蒸気、二酸化炭素及び／又は酸素を添加したガスを吹き込むシリコンの精製方法であり、また、本発明は、熔融シリコンを保持するためのシリカあるいはシリカを主成分とする容器と該容器の一部に熔融シリコンと接触する電極と該熔融シリコンの溶湯面との間でアークをとばすアーク電極と該容器の底部にガスを吹き込む羽口とを備えたシリコンの精製装置である。

【0008】

【作用】本発明は、シリコン浴面とアーク電極間でアークをとばすことによって浴面を高温に保持するとともに、容器底部から不活性ガスを吹き込むことによってシリコン浴の攪拌を促進する。この結果、高温のシリコン浴面がボロン除去の反応領域となり、底部からのガス吹き込みによる攪拌によって、酸素供給源となるシリカあるいはシリカを主成分とする容器からの酸素のシリコンへの溶け込みを容易にし、さらに反応領域となるシリコン浴面への酸素の供給が促進され、その結果ボロンの除去が促進される。

【0009】さらに、容器底部吹き込み用の不活性ガスに、水蒸気、二酸化炭素及び／又は酸素を添加すると、シリコン浴内の酸素ポテンシャルが増大する。この場合

も、浴面温度が高いこと及びシリコン浴の攪拌が大きいことは、酸素のシリコンへの溶解を促進しシリコン浴中の酸素ポテンシャルを大きくする。この結果ボロン除去が有利に進む。

【0010】また、上部電極の周囲から、あるいは、上部アーク電極に中空電極を用い、この孔よりシリカ、水蒸気、炭酸ガス、酸素などの酸化剤の一部又は全部をシリコン浴面に供給すると精製効果はさらに有利に進行するので好ましい。これらの総合的作用により、本発明によれば原料シリコンからのボロンの除去を迅速に行うことができる。

【0011】本発明方法において、不活性ガスとしては例えばアルゴンが好適に用いられ、水蒸気、二酸化炭素、酸素は1種又は2種以上混合して、不活性ガスに添加することができ、これ等のガスの添加量は原料シリコンの純度等の操業条件を勘案して適宜決定される。

【0012】

【実施例】図1に本発明のシリコン精製装置の1実施例の1部縦断面概要図を示す。図1において、熔融シリコン1は、石英るつぼ2内に保持され、るつぼの外周は断熱ライニング3で囲まれている。熔融シリコン1の上方にアーク電極4が備えられており、また石英るつぼ2の1箇所より対向電極5を挿入し、熔融シリコン1と接触している。この結果、熔融シリコン1の浴面とアーク電極4の間でアークがとぶ。ここでアークの電源としては交流、直流どちらでも可能であるが、黒鉛電極4の消耗を考慮するとアーク電極4を陰極に、対向電極を陽極にすることが望ましい。また、アーク電極4や対向電極の材質はシリコンへの汚染を考慮すると黒鉛を用いることが最も望ましい。

【0013】石英るつぼ2の底部にはガス吹込み羽口8が設けられ、底部吹込みガス導入口9を通して羽口から熔融シリコン内に底部吹込みガス10が吹き込まれる。吹き込まれるガスには、アルゴンなどの不活性ガスに、必要に応じて、水蒸気、二酸化炭素などの酸化性ガスを添

加したものをを用いる。

実施例1

上記シリコン精製装置を用い、原料シリコン8kgを石英るつぼ内で1550℃で溶解し、30kwの直流アークを発生させた。一方、底部羽口よりアルゴン 25l/minを含有するガスを吹き込んだ。

【0014】原料として用いたシリコン中のボロン含有量は処理前25ppmwで1ppmwになるまで処理した。表1に比較例及び実施例における処理時間を示す。

10 比較例1～8

比較例1～4と8kgの熔融シリコン浴面に30kwのプラズマを照射したもので、比較例1はプラズマ発生ガスにアルゴンを用い、比較例2～4はアルゴンにそれぞれ9%（容積%、以下同じ）の水蒸気、0.05%の酸素、4%の二酸化炭素を添加したときの結果である。

【0015】石英るつぼ底部からのガス吹込みのみを行ったのが比較例5～8で、比較例5は吹込み用ガスにアルゴンを用い、比較例6～8はアルゴンにそれぞれ5%の水蒸気、0.03%の酸素、2%の二酸化炭素を添加したときの結果である。

20 実施例2～4

底部吹込み用アルゴンにそれぞれ9%の水蒸気、0.05%の酸素、4%の二酸化炭素を添加した結果である。その他の条件は実施例1と同様にした。比較例に比べて、全てボロン除去速度が大きくなることがわかった。

【0016】また、ボロン含有量を25ppmwから1ppmwまで低減するのに、比較例1ではプラズマ電力消費が750kwhであるのに対し、実施例1では、アーク電力消費が260kwhに低減した。

30 実施例5

実施例5は、実施例2の水蒸気の1/2を上部電極を通して、Si浴面に供給したときの結果である。その他の条件は実施例1と同様にした。

【0017】

【表1】

	処 理 方 法	使 用 ガ ス	処理時間(分)
比較例1	プラズマ	Ar	1500
比較例2	プラズマ	Ar+9% H_2O	800
比較例3	プラズマ	Ar+0.05% O_2	1100
比較例4	プラズマ	Ar+4% CO_2	1100
比較例5	底部吹込み	Ar	2100
比較例6	底部吹込み	Ar+5% H_2O	1200
比較例7	底部吹込み	Ar+0.03% O_2	1700
比較例8	底部吹込み	Ar+2% CO	1600
実施例1	アーク+底部吹込み	Ar	520
実施例2	アーク+底部吹込み	Ar+9% H_2O	170
実施例3	アーク+底部吹込み	Ar+0.05% O_2	430
実施例4	アーク+底部吹込み	Ar+4% CO_2	410
実施例5	アーク+底部吹込み	Ar+9% H_2O (1/2 を電極より)	160

【0018】

【発明の効果】本発明により、安価な冶金用シリコンを出発原料としてボロン含有量の低い高純度シリコンを短時間で安価に量産することができ、従来の高価な半導体用シリコンを用いていた太陽電池の低コスト化が可能となる。これによって太陽電池の利用を大きく進展させる

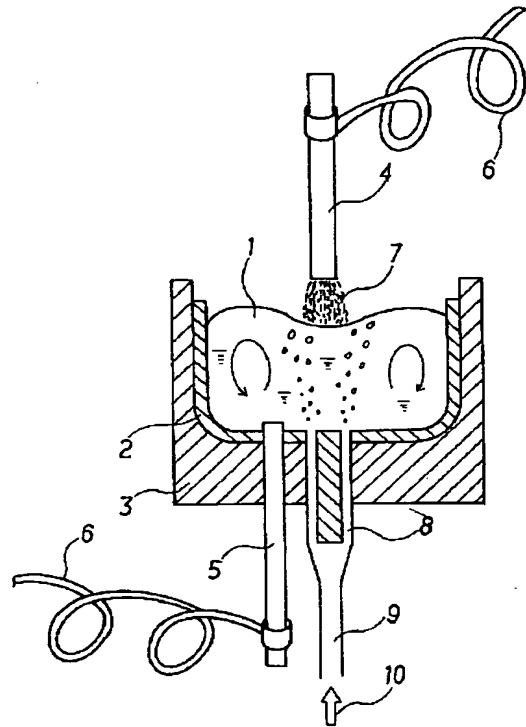
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明装置の実施例を示す1部縦断面概要図である。

【符号の説明】

- 1 熔融シリコン
- 2 石英るつぼ
- 3 断熱ライニング
- 4 アーク電極
- 5 対向電極
- 6 電源ケーブル
- 7 アーク
- 8 ガス吹込み羽口
- 9 底部吹込み用ガス導入口
- 10 底部吹込みガス

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 馬場 裕幸
千葉県千葉市川崎町 1 番地 川崎製鉄株式
会社技術研究本部内